

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-130323

(43)Date of publication of application : 19.05.1998

(51)Int.Cl.

C08F 4/80  
 C07F 15/00  
 C08F 10/00  
 C08F 32/00  
 // C08G 63/82

(21)Application number : 09-293150

(71)Applicant : BAYER AG

(22)Date of filing : 13.10.1997

(72)Inventor : STARZEWSKI KARL-HEINZ  
ALEKSAND  
DENNINGER UWE

(30)Priority

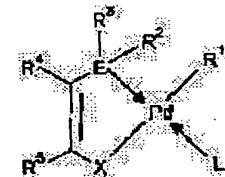
Priority number : 96 19642866 Priority date : 17.10.1996 Priority country : DE

## (54) PALLADIUM CATALYST FOR POLYMERIZATION

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain the subject palladium catalyst which shows improved activity in polymerization of cycloolefin, can extremely lower the weight ratio of the catalyst used to the amount of the produced polymer and can remain the catalyst in the polymer.

**SOLUTION:** This palladium compound is represented by the formula (E is nitrogen, phosphorus, arsenic, antimony; X is O, NR<sub>1</sub>, S; R<sub>1</sub>-R<sub>3</sub> are a 1-20C alkyl, a 2-30C alkyl, a 3-8C cycloalkyl; R<sub>4</sub> and R<sub>5</sub> are each H, a 1-20C alkyl, a 2-30C alkyenyl, a 3-8C cycloalkyl; L is an alkyl ether or an ester). This compound is preferably prepared by using a cyclopalladium compound bearing readily substitutable ligands such as cyclooctadiene as a starting substance and the (co)polymerization of a cycloolefin is carried out in the presence of an acid cocatalyst at 0-200° C.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 16.07.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-130323

(43) 公開日 平成10年(1998)5月19日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

C08F 4/80  
C07F 15/00  
C08F 10/00  
32/00  
// C08G 63/82

識別記号

F I

C08F 4/80  
C07F 15/00  
C08F 10/00  
32/00  
C08G 63/82

C

審査請求 未請求 請求項の数 6 FD (全13頁)

(21) 出願番号

特願平9-293150

(22) 出願日

平成9年(1997)10月13日

(31) 優先権主張番号 19642866.1

(32) 優先日 1996年10月17日

(33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(71) 出願人 390023607

バイエル・アクチエンゲゼルシャフト  
BAYER AKTIENGESELLS  
CHAFT

ドイツ連邦共和国デ-51368 レーフエル  
クーゼン (番地なし)

(72) 発明者 カールーハインツ・アレクサンダー・オス  
トヤ・シユタルツエウスキ  
ドイツ61118バトフィルベル・イエシユケ  
ンパーク10

(72) 発明者 ウベ・デニンガー

ドイツ51469ベルギツシユグラートバツハ  
・デルプリユツカーシュトラーセ258

(74) 代理人 弁理士 小田島 平吉

(54) 【発明の名称】重合用パラジウム触媒

(57) 【要約】

【課題】 重合用パラジウム触媒。

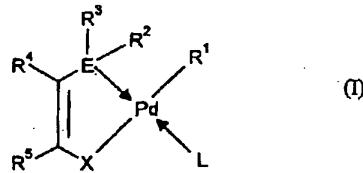
【解決手段】 請求項1の式(I)で表されるパラジウム化合物はシクロオレフィン類の重合で高い活性を示す触媒である。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 エチレン系不飽和化合物重合用開始剤としての式

【化1】



[式中、Eは、窒素、燐、ヒ素またはアンチモンであり、Xは、酸素、NR<sup>1</sup>または硫黄であり、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>5</sup>は、互いに独立して、C<sub>1</sub>—C<sub>10</sub>—アルキル、C<sub>1</sub>—C<sub>10</sub>—アルケニル、C<sub>1</sub>—C<sub>8</sub>—シクロアルキル、C<sub>6</sub>—C<sub>12</sub>—アリール、C<sub>6</sub>—C<sub>12</sub>—アラ—C<sub>1</sub>—C<sub>10</sub>—アルキル、C<sub>1</sub>—C<sub>10</sub>—アルキル—C<sub>6</sub>—C<sub>12</sub>—アリール、C<sub>1</sub>—C<sub>10</sub>—アルコキシ、C<sub>6</sub>—C<sub>12</sub>—アリールオキシ、C<sub>1</sub>—C<sub>10</sub>—アルキルアミノ、C<sub>6</sub>—C<sub>12</sub>—アリールアミノ、M—SO<sub>3</sub>—C<sub>6</sub>—C<sub>12</sub>—アリールであり、そしてR<sup>1</sup>はまた水素であってもよく、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>は、互いに独立して、水素、C<sub>1</sub>—C<sub>10</sub>—アルキル、C<sub>1</sub>—C<sub>10</sub>—アルケニル、C<sub>1</sub>—C<sub>8</sub>—シクロアルキル、C<sub>6</sub>—C<sub>12</sub>—アリール、C<sub>6</sub>—C<sub>12</sub>—アラ—C<sub>1</sub>—C<sub>10</sub>—アルキル、C<sub>1</sub>—C<sub>10</sub>—アルキル—C<sub>6</sub>—C<sub>12</sub>—アリール、塩素、OR<sup>6</sup>、COOR<sup>6</sup>、CONR<sup>6</sup><sub>2</sub>、COR<sup>6</sup>、SR<sup>6</sup>、SO<sub>2</sub>R<sup>6</sup>、OSO<sub>2</sub>R<sup>6</sup>、P(O)(OR<sup>6</sup>)<sub>2</sub>、R<sup>7</sup>、C<sub>1</sub>N、NHR<sup>6</sup>、NR<sup>6</sup><sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>Mであり、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>は、互いに独立して、水素、C<sub>1</sub>—C<sub>10</sub>—アルキル、C<sub>1</sub>—C<sub>10</sub>—アルケニル、C<sub>1</sub>—C<sub>8</sub>—シクロアルキル、C<sub>6</sub>—C<sub>12</sub>—アリール、C<sub>6</sub>—C<sub>12</sub>—アラ—C<sub>1</sub>—C<sub>10</sub>—アルキル、C<sub>1</sub>—C<sub>10</sub>—アルキル—C<sub>6</sub>—C<sub>12</sub>—アリールであり、yは、ゼロ、1または2であり、Mは、アルカリ金属、1/2アルカリ土類金属、アンモニウム、ホスホニウム、タリウム、(C<sub>1</sub>—C<sub>10</sub>—アルキル)<sub>y</sub>—アンモニウム、(C<sub>1</sub>—C<sub>10</sub>—アルキル)<sub>y</sub>—ホスホニウム、(C<sub>1</sub>—C<sub>10</sub>—アルキル)<sub>y</sub>—(C<sub>6</sub>—C<sub>12</sub>—アリール)<sub>y</sub>—ホスホニウム、(C<sub>1</sub>—C<sub>10</sub>—アルキル)<sub>y</sub>—(C<sub>6</sub>—C<sub>12</sub>—アリール)<sub>y</sub>—アンモニウムであり、Lは、R<sup>8</sup>R<sup>9</sup>R<sup>10</sup>E(Y)、アルキルエーテル、エステル、アルキルおよびアリールニトリル類、ピリジン、ピペリジン、スルホキサイド類、スルホン類、スルフィミド類、スルホジミド類または硫黄イリド類であり、E<sup>1</sup>は、Eで定義した通りであり、R<sup>8</sup>—R<sup>10</sup>は、互いに独立して、水素、C<sub>1</sub>—C<sub>10</sub>—アルキル、C<sub>1</sub>—C<sub>10</sub>—アルケニル、C<sub>1</sub>—C<sub>8</sub>—シクロアルキル、C<sub>6</sub>—C<sub>12</sub>—アリール、C<sub>6</sub>—C<sub>12</sub>—アラ—C<sub>1</sub>—C<sub>10</sub>—アルキル、C<sub>1</sub>—C<sub>10</sub>—アルキル—C<sub>6</sub>—C<sub>12</sub>—アリール、OR<sup>11</sup>であり、R<sup>11</sup>は、水素、C<sub>1</sub>—C<sub>10</sub>—アルキル、C<sub>1</sub>—C<sub>10</sub>—アルケニル、C<sub>1</sub>—C<sub>8</sub>—シクロアルキル、C<sub>6</sub>—C<sub>12</sub>—アリール、C<sub>6</sub>—C<sub>12</sub>—アラ—C<sub>1</sub>—C<sub>10</sub>—アルキル、C<sub>1</sub>—C<sub>10</sub>—アルキル

ル—C<sub>6</sub>—C<sub>12</sub>—アリールであり、Yは、R<sup>12</sup>R<sup>13</sup>C、R<sup>14</sup>N、酸素、硫黄、=C=C=O、=C=C=S、—CPR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>であり、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>は、互いに独立して、C<sub>1</sub>—C<sub>10</sub>—アルキル、C<sub>1</sub>—C<sub>10</sub>—アルケニル、C<sub>1</sub>—C<sub>8</sub>—シクロアルキル、C<sub>6</sub>—C<sub>12</sub>—アリール、C<sub>6</sub>—C<sub>12</sub>—アラ—C<sub>1</sub>—C<sub>10</sub>—アルキル、C<sub>1</sub>—C<sub>10</sub>—アルキル—C<sub>6</sub>—C<sub>12</sub>—アリールであり、zは、ゼロまたは1から4の整数であり、そしてnは、ゼロまたは1である]で表される化合物の使用。

10

【請求項2】 シクロオレフィン類を重合および共重合させるための請求項1記載の使用。

【請求項3】 シクロオレフィン類および非環状オレフィン類を共重合させるための請求項1記載の使用。

【請求項4】 酸共触媒の存在下における請求項1記載の使用。

【請求項5】 0から200°Cの温度における請求項1記載の使用。

【請求項6】 n=1である請求項1記載の式(I)で表される化合物。

20

【発明の詳細な説明】

【0001】 本発明は、新規なパラジウム触媒およびパラジウム触媒をエチレン系不飽和化合物の重合で用いる使用に関する。

30

【0002】 最近、新しい光学用途では、使用する熱可塑材の特性プロファイルに対する要求が非常に高くなってきたことから、シクロオレフィン類の重合を非環状オレフィン類の存在下または非存在下で行うことで入手可能なポリマー類に興味が持たれてきている。ポリシクロオレフィン類は非常に高い熱安定性と光学等方性を示しつつまた高い耐水性と耐有機溶媒性を示す。

40

【0003】 シクロオレフィンのホモポリマー類およびコポリマー類は、光学透明性が高く、複屈折率が低くかつ軟化温度が高いことから、光学レンズおよび光学導波管を製造するための原料としてかつまた情報記録媒体、例えばコンパクトディスクなどとして用いるに特に適切である。

40

【0004】 例えば、過去において、シクロオレフィン類の重合をチタン化合物、バナジウム化合物およびメタロセン類を基とするチーグラー(Ziegler)系を用いて行う試みが成された。H. Cherdron他、Angew. Makromol. Chem. 223 (1994), 121-133およびそこに引用されている文献を参照のこと。シクロオレフィンの重合で用いるに適した触媒の数が増すに伴って得られるポリシクロオレフィン類の構造的多様性および特性の多様性が増大してはいるが、今まで知られていたポリシクロオレフィン類はまだ全ての期待を満足させてはいないことから、公知のシクロオレフィン用触媒とは構造的に異なるシクロオレフィン用触媒が求められていた。

50

【0005】 ヨーロッパ特許出願公開第445 755

号には、Vb、VIb、VIIbまたはVIII族の遷移金属を基とする触媒と共に触媒としてのアルミニキサンの存在下でノルボルネン型のシクロオレフィン類を重合させる方法が記述されている。好適な遷移金属はニッケルおよびパラジウムである。実施例1の触媒系を用いると活性が最大になることが示されている(4時間の重合時間を基準にして、ニッケル1g当たり23.6kgのポリマー)。重合を産業規模で行うには、特にまたパラジウム触媒が高価なことも鑑み、活性を向上させることができれば望ましいことである。

【0006】WO/14 048にはシクロオレフィン類の重合方法が開示されており、そこでは触媒としてイオン遷移金属(VIII)化合物を基とする単成分もしくは多成分触媒系が用いられておりかつ鎖移動剤が用いられている。その触媒系を利用した重合は有望であると見られるが、その触媒活性はそれを産業規模で用いるにはあまりにも低すぎる。

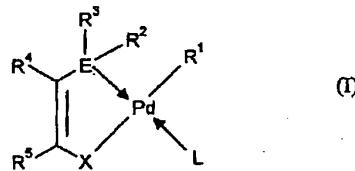
【0007】従って、本発明のさらなる目的は、シクロオレフィン類の重合で向上した活性を示す適切な触媒を提供することにある。

【0008】ここに、選択したパラジウム化合物が触媒としてシクロオレフィン類の重合で高い活性を示すことで、生成ポリマーに対する使用触媒の重量比を極めて低くすることができ、その結果として触媒の回収に意味がなくなりかつ触媒をポリマー内に残存させることが可能になることを見い出した。

【0009】従って、本発明は、エチレン系不飽和化合物の重合、好適にはシクロオレフィン類の重合および共重合体で式

【0010】

【化2】



【0011】[式中、Eは、窒素、燐、ヒ素またはアンチモンであり、Xは、酸素、NR<sup>1</sup>または硫黄であり、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>は、互いに独立して、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-アルキル、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-アルケニル、C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-シクロアルキル、C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-アリール、C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-アラ-C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-アリール、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-アルキル-C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-アリール、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-アルコキシ、C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-アリールオキシ、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-アルキルアミノ、C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-アリールアミノ、MSO<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-アリールであり、R<sup>1</sup>はまた水素であってもよく、そして好適には、R<sup>1</sup>は、水素、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-アルキル、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-アルケニル、C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-シクロアルキル、C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-アリール、C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-アラ-C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-アリール、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-アルキル]で表される化合物を触媒として用いる使用を提供する。

【0012】R<sup>1</sup>からR<sup>13</sup>の定義において、用語「アルキル」は、炭素原子数が好適には1から12、特に好適には1から6、特に1から4の直鎖もしくは分枝アルキルを表す。挙げができる例はメチル、エチル、n-ブロピル、i-ブロピル、n-ブチル、s-ブチル、i-ブチル、t-ブチル、n-ペンチル、i-ペンチル、t-ペンチル、ヘキシル、i-オクチル、n-デシルおよびn-ドデシルである。

【0013】 $R^1$ から $R^{13}$ の定義において、用語「アルケニル」は、炭素原子数が好適には2から18、特に好適には2から12、非常に特に好適には2から6の直鎖もしくは分枝アルケニルを表す。挙げができる例はビニル、アリル、2-プロペニル、1-ブテニル、2-ブチニル、3-ブチニル、エチニル、1-ブロピニル、2-ブロビニル、1-ブチニル、2-ブチニル、3-ブチニル、メタリル、クロチルおよびシンナミルである。

【0014】基 $R^1$ から $R^{13}$ において、用語「シクロアルキル」は、炭素原子数が好適には3から7、特に3、5または6のシクロアルキルを表す。挙げができる例は未置換もしくは置換シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシルおよびシクロヘプチルである。

【0015】基 $R^1$ から $R^{13}$ において、用語「アリール」は、アリール部分中の炭素原子数が好適には6から10の未置換もしくは置換アリールを表す。好適な例にはフェニルおよびナフチルが含まれる。このアリール基は、ハロゲン（特に塩素および/またはフッ素）、 $C_1-C_4$ -アルコキシ、シアノ、ニトロまたはアミノから成る群から選択される置換基を1から5個持っていてよい。この用語「アリール」はまたヘテロアリールも包含し、ここで、ヘテロアリールは、炭素原子を1から5個と酸素、硫黄および窒素から成る群から選択されるヘテロ原子を1から4個有していて任意に同一もしくは異なる置換基で1置換または多置換されていてもよくそして任意に5員から6員の飽和もしくは不飽和炭素環と縮合していくてもよいヘテロアリールを表し、ここで、ヘテロアリールは、好適には、ビリジル、ビリミジル、ピラジニル、キノリル、イソキノリル、ピロリル、インドリル、ピラゾリル、イミダゾリル、ベンズイミダゾリル、トリアゾリル、チエニル、ベンゾチエニル、フリル、ベンゾフリル、チアゾリル、ベンゾチアゾリル、イソチアゾリル、オキサゾリル、ベンゾキサゾリル、イソキサゾリル、チアジアゾリル、イソチアジアゾリル、オキサジアゾリルまたはイソキサジアゾリルを表し、これらは各々任意に同一もしくは異なる置換基で1置換から4置換されていてもよく、ここで、ヘテロアリールの置換基の例は下記のものである：フッ素、塩素、臭素、ヨウ素、シアノ、ニトロ、ヒドロキシ、メルカプト、アミノ、直鎖もしくは分枝アルコキシまたは直鎖もしくは分枝アルキルチオ（これらは各々炭素原子を1から4個有する）、直鎖もしくは分枝ハロゲノアルコキシまたは直鎖もしくは分枝ハロゲノアルキルチオ（これらは各々炭素原子を1から4個とフッ素および/または塩素原子を1から9個有する）、フェニル、フェノキシ、フェニルチオ、フェニル- $C_1-C_4$ -アルコキシまたはフェニル- $C_1-C_4$ -アルキルチオ。

【0016】基 $R^1$ から $R^{13}$ において、用語「アラルキ

ル」は、直鎖もしくは分枝アルキル部分中に炭素原子を好適には1から12個、特に1から6個有しそしてアリール部分として好適にはフェニルまたはナフチルを有する化合物を表す。上記アラルキル基の例にはベンジル、 $\alpha$ -メチルベンジル、 $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジル、2-フェニルエチル、 $\alpha$ -および $\beta$ -ナフチルメチルが含まれる。上記アラルキル基は、ハロゲン（特に塩素および/またはフッ素）、ニトロ、シアノ、任意にハロゲン置換されていてもよい $C_1-C_4$ -アルキルもしくは-アル

10 コキシ、例えばメチル、エチル、トリフルオロメチル、ジフルオロクロロメチル、ジフルオロメチル、トリクロロメチル、メトキシ、エトキシ、トリフルオロメトキシ、ジフルオロクロロメトキシまたはジフルオロメトキシなど、任意にハロゲン置換されていてもよい $C_1-C_4$ -アルキルメルカプト、例えばメチルメルカプト、トリフルオロメチルメルカプト、ジフルオロクロロメチルメルカプトなどから成る群から選択される置換基を1から3個持っていてもよい。

【0017】基 $R^1$ から $R^{13}$ において、用語「アルキルアリール」は、 $C_1-C_4$ -アルキル、ハロゲノ- $C_1-C_4$ -アルキル（例えばトリフルオロメチル、ジフルオロメチルなど）から成る群から選択される置換基を1から3個持つ上記アリール基を表す。

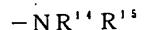
【0018】基 $R^1$ および $R^3$ において、用語「アルコキシ」は、炭素原子数が好適には1から6、特に1から4の直鎖および分枝アルコキシを表す。好適な例にはメトキシ、エトキシ、n-およびi-ブロボキシ、n-、i-、s-およびt-ブトキシそしてまたヘキソキシが含まれる。

30 【0019】基 $R^1$ および $R^3$ において、用語「アリールオキシ」は、アリール部分中の炭素原子数が好適には1から10の化合物を表す。好適な例はフェノキシおよびナフトキシである。このアリールオキシ基はハロゲン（好適には塩素および/またはフッ素）、 $C_1-C_4$ -アルキル、ハロゲノ- $C_1-C_4$ -アルキル（例えばジフルオロメチルおよびトリフルオロメチルなど）、シアノ、ニトロまたはアミノから成る群から選択される置換基で1から3置換されていてもよい。

40 【0020】基 $R^1$ および $R^3$ において、用語「アルキルアミノ」は、各々が個々の直鎖もしくは分枝アルキル部分中に炭素原子を好適には1から4個有するモノアルキルアミノおよびジアルキルアミノ基を表し、ジアルキルアミノの場合、2つの基が、それらが結合している窒素原子と一緒にになって、任意に酸素、硫黄または窒素原子を含んでいてもよくそして任意に1個または2個のメチル基で置換されていてもよい5員もしくは6員の飽和環を任意に形成していくてもよいか、或は各々が炭素原子を3から4個有する直鎖もしくは分枝アルケニルオキシまたは直鎖もしくは分枝アルキニルオキシを形成していくてもよい。従って、この用語「アルキルアミノ」は、例え

ばメチルアミノ、ジメチルアミノ、エチルアミノ、ジエチルアミノ、n-ブロピルアミノ、ジ-n-ブロピルアミノ、i-ブロピルアミノ、ジ-i-ブロピルアミノ、メチルブチルアミノ、エチルブチルアミノ、ピロリジノ、ピペリジノ、モルホリノ、チオモルホリノ、N-メチルピペラジノ、2, 6-ジメチルモルホリノを包含する。

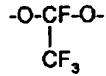
【0021】基R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>において、用語「アリールアミノ」は、



[ここで、R<sup>14</sup>は、水素またはC<sub>1</sub>-C<sub>11</sub>-アルキル、好適には水素またはメチルを表し、そしてR<sup>15</sup>は、炭素原子を好適には3から10個有するアリールまたはヘテロアリール、特に(i)任意に同一もしくは異なるハロゲノアルキル、ハロゲノアルコキシ、ハロゲノアルキルチオ、ハロゲノアルキルスルフィニルまたはハロゲノアルキルスルホニル基(これらは各々炭素原子を1または2個と同一もしくは異なるハロゲン原子を1から5個有する)でか或は同一もしくは異なるハロゲン、シアノ、ニトロ、アミノ、ヒドロキシ、カルバモイルおよび/またはチオカルバモイル基でか或は二重に結合するジオキシアルキレン(これは炭素原子を1または2個有し、そして任意にハロゲンおよび/またはハロゲノメチルで1置換から4置換されていてもよく、ここで、これらの酸素原子は隣接していない)で1置換から5置換されていてもよいフェニル、例えば未置換のフェニル自身、または同一もしくは異なるジフルオロメチル、トリフルオロメチル、トリフルオロエチル、ジフルオロメトキシ、トリフルオロメトキシ、ジフルオロクロロメトキシ、トリフルオロエトキシ、ジフルオロメチルチオ、ジフルオロクロロメチルチオ、トリフルオロメチルチオ、トリフルオロメチルスルフィニル、トリフルオロメチルスルホニル、フッ素、塩素、臭素、シアノ、ニトロ、カルバモイルおよび/またはチオカルバモイル置換基でか或は二重に結合する式-O-CH<sub>2</sub>-O-、-O-CF<sub>3</sub>-O-、-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-、-O-CFC<sub>1</sub>-CFC<sub>1</sub>-O-

【0022】

【化3】



【0023】または-O-CF<sub>3</sub>-CF<sub>3</sub>-O-で表される基で1置換から4置換されていてもよいフェニル、または(ii)炭素原子を2から10個と窒素、酸素および硫黄から成る群から選択されるヘテロ原子を1から4個有していて同一もしくは異なるハロゲノアルキル、ハロゲノアルコキシ、ハロゲノアルキルチオ、ハロゲノアルキルスルフィニルまたはハロゲノアルキルスルホニル基(これらは各々炭素原子を1または2個と同一もし

くは異なるハロゲン原子を1から5個有する)でか或は同一もしくは異なるハロゲン、シアノ、ニトロ、アミノ、ヒドロキシ、カルバモイルおよび/またはチオカルバモイル置換基で1置換から3置換されていてもよいヘテロアリール基、例えばピロリジニル、ピペリジニル、フリル、チエニル、ピラゾリル、イミダゾリル、1, 2, 3-および1, 2, 4-トリアゾリル、オキサゾリル、イソキサゾリル、チアゾリル、イソチアゾリル、1, 2, 3-、1, 3, 4-、1, 2, 4-および1, 2, 5-オキサジアゾリル、アゼビニル、ピロリル、イソピロリル、ピリジル、ピペラジニル、ピリダジニル、ピリミジニル、ピラジニル、1, 3, 5-、1, 2, 4-および1, 2, 3-トリアジニル、1, 2, 4-、1, 3, 2-、1, 3, 6-および1, 2, 6-オキサジニル、オキセビニル、チエビニル、1, 2, 4-ジアゼビニル、キノリル、イソキノリル、キナゾリル、キノキサリル、シンノリル、テトラゾリル、インドリル、インダゾリル、ベンズイミダゾリル、ベンゾチエニル、ベンゾフリル、ベンゾチアゾリル、ベンゾキサゾリル、チアジアゾリル、イソチアジアゾリル、オキサジアゾリルおよびイソキサジアゾリルおよびそれらの置換生成物を表す]を表す。

【0024】好適なアリールアミノはアニリノである。

【0025】配位子Lとして好適なアルキルエーテル類には、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、メチルt-ブチルエーテル、テトラヒドロフランおよびジオキサンが含まれる。

【0026】配位子Lとして好適なエステルには、C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-カルボン酸と一価もしくは二価C<sub>1</sub>-C<sub>11</sub>-アルコール類のエステル、例えば酢酸、プロピオン酸および酪酸などとメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ヘキサノール、エチレングリコール、1, 4-ブタンジオールなどのエステルが含まれる。

【0027】配位子Lとして適切なスルホキサイド類およびスルホン類には、例えばジメチルスルホキサイド、ジエチルスルホキサイド、ジフェニルスルホキサイド、ジメチルスルホン、ジエチルスルホン、ジフェニルスルホンなどが含まれる。

【0028】配位子Lとして適切なスルフィミド類およびスルホジイミド類には、例えばジフェニルスルフィミド、ジメチルスルフィミド、ジエチル-(N-トリメチルシリル)-スルフィミド、ジメチルスルホジイミドなどが含まれる。

【0029】配位子Lとして適切な硫黄イリド類には、例えばMe<sub>2</sub>SCH<sub>2</sub>、Me<sub>2</sub>S(O)CH<sub>2</sub>、Me<sub>2</sub>SCHSiMe<sub>3</sub>、Me<sub>2</sub>S(O)CHSiMe<sub>3</sub>、Ph<sub>2</sub>S(O)CH<sub>2</sub>、Ph<sub>2</sub>S(O)CHSiMe<sub>3</sub>、Me<sub>2</sub>SC(H)MeO、Me<sub>2</sub>SCHCOPhO、Me<sub>2</sub>S(O)CHCPHOが含まれる。

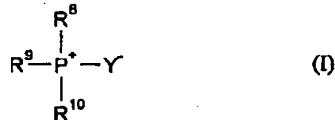
【0030】配位子Lとして適切なアルキルおよびアリ

ールニトリル類には、例えばアセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリルおよびベンゾニトリルなどが含まれる。

【0031】好適な配位子Lは、式 $R^8 R^9 R^{10} E^1 Y$ で表される配位子である。この好適な配位子Lの例には、式

【0032】

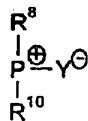
【化4】



【0033】[式中、 $R^8$ 、 $R^9$ および $R^{10}$ は、互いに独立して、有機磷化合物、特にPイリド類に通常の置換基、特に直鎖もしくは分枝 $C_1-C_{10}$ -アルキル基、 $C_6-C_{11}$ -アリール基、 $C_1-C_{10}$ -アルキレン基、 $C_3-C_8$ -シクロアルキル基、 $C_6-C_{11}$ -アリール- $C_1-C_{10}$ -アルキル基、 $C_1-C_{10}$ -アルキル- $C_6-C_{11}$ -アリールオキシ基、 $C_1-C_{10}$ -アルキルアミノ、 $C_6-C_{11}$ -アリールアミノ、 $C_1-C_{10}$ -アルキルホスフィノ、 $C_6-C_{11}$ -アリールアミノ、 $C_1-C_{10}$ -アルキルホスフィノ、 $C_6-C_{11}$ -アリールホスフィノ、そしてまた上記炭化水素基が特にシアノ、スルホネート、シリル、スタニル、ハロゲン、ヒドロキシ、アミノ、 $C_1-C_{10}$ -アルキルアミノ、 $C_6-C_{11}$ -アリールアミノ、ニトロ、 $C_1-C_{10}$ -アルキルホスフィノ、 $C_6-C_{11}$ -アリールホスフィノ、 $C_1-C_{10}$ -アルコキシもしくは $C_6-C_{11}$ -アリールオキシで置換されている基、アルカリ金属、特にリチウム、または基- $C\equiv O-R'$ （ここで、 $R'$ は水素であるか或は $R^8$ で定義した通りである）であるが、 $R^9$ は、

【0034】

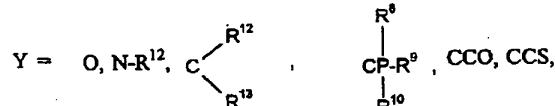
【化5】



【0035】であってもよく、

【0036】

【化6】



【0037】 $R^{11}$ および $R^{12}$ は、互いに独立して、水素、スルホネート基、アルカリ金属、特にリチウム、シリル基、スタニル基、ホスフィノ基、ボラニル基、アシリル、ハロゲン、シアノ、基- $C\equiv O-R'$ 、または $R'$ で示した基であるが、基 $R^1$ から $R^1$ の少なくとも2つが一緒になって同素環または複素環の一部になっていてもよ

く、特に $R^5$ と $R^6$ は、共通の炭素原子と一緒にになって、飽和もしくは不飽和の同素環または複素環を形成していくてもよい]で表される化合物が含まれる。

【0038】好適には、 $R^8$ 、 $R^9$ および $R^{10}$ は、互いに独立して、フェニルまたは $C_1-C_{10}$ -アルキル、特にイソプロピルを表し、Xは $CHR^{11}$ を表し、そして $R^{11}$ は水素または $C_1-C_{10}$ -アルキルを表す。

【0039】更に好適な態様において、好適なアシリル基 $R^{12}$ から $R^{12}$ は、アセチル、ホルミル、ベンゾイル、カルボメトキシ、カルボエトキシである。

【0040】更に好適な態様において、Xは $CH_3$ 、 $CH-CH_2$ -フェニル、N-シリル、C(CN)<sub>2</sub>、 $CH-CH_2$ -ビニル、 $CH-CH_2$ -プロペニル、 $CH-CH_2$ -スチリル、 $CH-CH_2$ -アシリル、特に $CH-CH_2$ -ホルミル、 $CH-CH_2$ -アセチル、 $CH-CH_2$ -ベンゾイル、 $CH-CH_2$ -カルボメトキシ、C(アセチル)<sub>2</sub>、C(ベンゾイル)<sub>2</sub>を表す。

【0041】上記配位子はYの自由電子対を通してパラジウム原子に結合する。

【0042】本発明は更にn=1である式(I)で表される化合物も提供する。

【0043】パラジウム化合物(I)は、容易に置き換わり得る配位子を有する出発パラジウム化合物から製造可能である。そのような配位子の例は、シクロオクタジエン、ジメチルチオエーテル、ジストキシエタンおよびテトラメチルエチレンジアミンなどである。適切な出発パラジウム成分は、例えば式 $Lg PdCl_2R'$  [式中、 $Lg$ は、容易に置き換わり得る配位子である]で表される化合物またはそれの二量体、例えば(シクロオクタジエン)メチルパラジウムクロライドまたはビス(ジメチルチオエーテル)-メチルパラジウムクロライド)などである。このような出発パラジウム化合物とほぼ等モル量の(チオ)エノール $R^2R^3E-C(R')$ =C(R<sup>5</sup>)-XHのアルカリ金属塩、例えばナトリウムのホスフィノエノラート塩などとほぼ等モル量の配位子Lを如何なる順で反応させてもよい。この反応を好適には不活性有機溶媒、例えば塩化メチレンまたはトルエン中で実施する。この反応で生じたアルカリ金属ハロゲン化物を濾別した後、エーテルまたはヘキサンを添加して所

望生成物(I)の沈澱を起こさせてよいのか、或は溶媒をある程度除去してその残りの溶液を冷却することで晶析を行うことも可能である。

【0044】パラジウム化合物(I)は単独で重合触媒として使用可能である。しかしながら、しばしば共触媒を付随的に用いると向上した結果が得られることを見出した。

【0045】適切な共触媒は、原則として、酸性の化合物(ルイス酸およびブレンステッド酸の両方)である。このような酸性化合物には、例えば有機アルミニウムハライド類、例えばRAICl<sub>2</sub>、R<sub>2</sub>AICl、R<sub>3</sub>AICl、(各場合ともR=C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-、好適にはC<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-)

50

ーアルキル) などが含まれる。好適な共触媒にはまた米国特許第5 155 188号に記述されている化合物も含まれ、このような化合物は、式  

$$(R_1 MO)_n R'_m A l X_3 \quad \text{または} \quad (RO)_n R'_m A l X_3$$

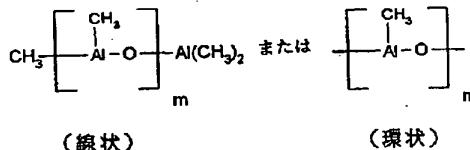
[式中、Mは、ケイ素、錫、ゲルマニウム、鉛またはアルミニウムであり、R、R'は、互いに独立して、各々の炭素原子数が18以下のアルキル、アルキレン、アルキニル、アリール、アラルキル、アラルキレンまたはアラルキニル、好適にはC<sub>1</sub>～C<sub>8</sub>アルキルまたはフェニルであり、そしてM=A1の場合にはRまたはR'のいずれかがハロゲンであり、Xは、塩素、フッ素、臭素またはヨウ素、好適には塩素であり、aは、0.5から2.5、好適には1から0.75であり、bは、0.25から2、好適には0.5から1であり、cは、ゼロから2、好適には0.72から1.25であり、a+b+c=3であり、nは、2(M=A1の場合)または3である]で表される。

【0046】基 (RO) を R<sub>1</sub>SiOで置き換えると、シロキシ基を有する有効な共触媒が生じ得る。

【0047】好適なさらなる共触媒は、アルミニオキサン類、即ち有機アルミニウム化合物と水を1:1(他のA1/水比も可能である)で反応させた生成物、例えばトリメチルアルミニウムの部分加水分解物であり、この部分加水分解物は式

[0 0 4 8]

【化7】



[0049] [式中、 $m = 2 - 100$  および  $n = 3 - 30$ ] で表されるメチルアルミニノキサン (MAO) として知られる。

【0050】理解に役立つと言った観点で、一般に、1つの配位部位が容易に自由になる、即ち重合させるべきモノマーとの相互作用で利用され得るように、（通常はかさ高くて）弱く配位するか或は配位しないアニオンを中心金属の配位子場に導入することにより、活性化を行う。

【0051】例えば、ブレンステッド酸である $\text{HX}$ 【ここで、 $\text{X}$ は、例えばトリフルオロメチルスルホネートなどであってもよい】との反応で、中心金属の付近にそのようなアニオンを生じさせる。共触媒として用いるに適切な他のアニオンは、例えば $\text{P F}_6^-$ 、 $\text{SbF}_6^-$ 、 $\text{SnCl}_4^-$ および過塩素酸塩などである。

【0052】また、個々のアニオンの塩、例えばアルカリ金属、アルカリ土類金属、タリウム、銀、ホスホニウムおよびアンモニウムの塩などを用いてそのようなアニ

オンを導入することも可能である。

【0053】好適なさらなる共触媒には、B R<sub>x</sub>型のホウ素化合物、例えばトリス(ペントフルオロフェニル)-ボランなど、或はH B R<sub>x</sub>またはM B R<sub>x</sub>【ここで、B R<sub>x</sub>はテトラフルオロボレート、テトラフェニルボレート、テトラキス-(ペントフルオロフェニル)ボレートまたはテトラキス-[3, 5-ジ-(トリフルオロメチル)-フェニル]-ボレートである】型のホウ素化合物が含まれる。

10 【0054】また、上記ホウ酸の塩である  $\text{cat}^+ \text{BR}_4^-$  [ここで、カチオノン  $\text{cat}^+$  は、例えば Na、K、Li<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Ag<sup>+</sup>、Tl<sup>+</sup>、トリフェニルメチル、N<sup>+</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>、-アルキル]、特に N<sup>+</sup>、N-ジアルキル-アミニウムイオン類から成る群から選択される] も好適である。

【0055】触媒および共触媒は個別にか或は一緒に添加可能である。反応中、触媒と共に触媒は錯体の形態で存在している可能性がある。このような錯体はインサイチューで生じ得るか、或はこれを個別の反応で生じさせることも可能である。

【0056】本発明の触媒を用いて重合させるべきシクロオレフィン類には、全てのシクロオレフィン類、例えばシクロブテン、シクロペンテン、シクロペニタジエンばかりでなくまた多環状のシクロオレフィン類、例えばジシクロペニタジエンまたは例えばヨーロッパ特許出願公開第608 903号に記述されている如き多環状のシクロオレフィン類も含まれる、即ちビシクロ-2-ヘ  
30 プテン類、トリシクロ-3-デセン類、トリシクロ-3-ウエンデセン類、テトラシクロ-3-ドデセン類、ペニタシクロ-4-ペニタデセン類、ペニタシクロペニタデカジエン類、ペニタシクロ-3-ペニタデセン類、ペニタシクロ-4-ヘキサデセン類、ペニタシクロ-3-ヘキサデセン類、ヘキサシクロ-4-ヘプタデセン類、ヘプタシクロ-5-エイコセン類、ヘプタシクロ-4-エイコセン類、ヘプタシクロ-5-ヘンエイコセン類、オクタシクロ-5-ドデセン類、ノナシクロ-5-ペニタコセン類、ノナシクロ-6-ヘキサコセン類、シクロペ  
40 ンタジエン/アセナフチレン付加体、1, 4-メタノ-1. 4. 4 a. 9 a-テトラヒドロフルオレン類、および1, 4-メタノ-1. 4. 4 a. 5. 10. 10 a-ヘキサヒドロアントラゼン類、例えばビシクロ[2.

2. 1. ] ヘプテ-2-エン、6-メチルビシクロ  
 [2. 2. 1. ] ヘプテ-2-エン、5, 6-ジメチル  
 ビシクロ [2. 2. 1. ] ヘプテ-2-エン、1-メチ  
 ルビシクロ [2. 2. 1. ] ヘプテ-2-エン、6-エ  
 チルビシクロ [2. 2. 1. ] ヘプテ-2-エン、6-  
 n-ブチルビシクロ [2. 2. 1. ] ヘプテ-2-エ  
 ン、6-イソブチルビシクロ [2. 2. 1. ] ヘプテ-

13

2-エン、7-メチルビシクロ[2.2.1.]ヘプテ  
-2-エン、エチリデン-ノルボルネン、ビニル-ノル  
ボルネン、トリシクロ[4.3.0.1<sup>2-5</sup>] -3-デ  
セン、2-メチルトリシクロ[4.3.0.1<sup>2-5</sup>] -  
3-デセン、5-メチルトリシクロ[4.3.0.1  
1-5] -3-デセン、トリシクロ[4.3.0.1  
1-5] -3-ウンデセン、10-メチルトリシクロ[4.4.  
0.1<sup>2-5</sup>] -3-ウンデセン、テトラシクロ[4.  
4.0.1<sup>2-5</sup>.1<sup>7-10</sup>] -3-ドデセン、8-メチル  
テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2-5</sup>.1<sup>7-10</sup>] -3-ド  
デセン、8-エチルテトラシクロ[4.4.0.  
1<sup>2-5</sup>.1<sup>7-10</sup>] -3-ドデセン、8-プロビルテトラ  
シクロ[4.4.0.1<sup>2-5</sup>.1<sup>7-10</sup>] -3-ドデセ  
ン、8-ブチルテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2-5</sup>.1  
7-10] -3-ドデセン、8-イソブチルテトラシクロ  
[4.4.0.1<sup>2-5</sup>.1<sup>7-10</sup>] -3-ドデセン、8-  
ヘキシルテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2-5</sup>.1<sup>7-10</sup>] -  
3-ドデセン、8-シクロヘキシルテトラシクロ  
[4.4.0.1<sup>2-5</sup>.1<sup>7-10</sup>] -3-ドデセン、8-  
ステアリルテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2-5</sup>.  
1<sup>7-10</sup>] -3-ドデセン、5,10-ジメチルテトラシ  
クロ[4.4.0.1<sup>2-5</sup>.1<sup>7-10</sup>] -3-ドデセン、  
2,10-ジメチルテトラシクロ[4.4.0.  
1<sup>2-5</sup>.1<sup>7-10</sup>] -3-ドデセン、8,9-ジメチルテ  
トラシクロ[4.4.0.1<sup>2-5</sup>.1<sup>7-10</sup>] -3-ドデ  
セン、8-メチル-9-エチルテトラシクロ[4.4.  
0.1<sup>2-5</sup>.1<sup>7-10</sup>] -3-ドデセン、11,12-ジ  
メチルテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2-5</sup>.1<sup>7-10</sup>] -  
3-ドデセン、2,7,9-トリメチルテトラシクロ  
[4.4.0.1<sup>2-5</sup>.1<sup>7-10</sup>] -3-ドデセン、9-  
エチル-2,7-ジメチルテトラシクロ[4.4.0.  
1<sup>2-5</sup>.1<sup>7-10</sup>] -3-ドデセン、9-イソブチル-  
2,7-ジメチルテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2-5</sup>.  
1<sup>7-10</sup>] -3-ドデセン、9,11,12-トリメチ  
ルテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2-5</sup>.1<sup>7-10</sup>] -3-ド  
デセン、9-エチル-11,12-ジメチルテトラシ  
クロ[4.4.0.1<sup>2-5</sup>.1<sup>7-10</sup>] -3-ドデセン、9-  
イソブチル-11,12-ジメチルテトラシクロ  
[4.4.0.1<sup>2-5</sup>.1<sup>7-10</sup>] -3-ドデセン、5,  
8,9,10-テトラメチルテトラシクロ[4.4.  
0.1<sup>2-5</sup>.1<sup>7-10</sup>] -3-ドデセン、8-エチリデン  
テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2-5</sup>.1<sup>7-10</sup>] -3-ド  
デセン、8-エチリデン-9-メチルテトラシクロ  
[4.4.0.1<sup>2-5</sup>.1<sup>7-10</sup>] -3-ドデセン、8-  
エチリデン-9-エチルテトラシクロ[4.4.0.  
1<sup>2-5</sup>.1<sup>7-10</sup>] -3-ドデセン、8-エチリデン-9-  
イソプロビルテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2-5</sup>.1  
7-10] -3-ドデセン、8-エチリデン-8-ブチルテ  
トラシクロ[4.4.0.1<sup>2-5</sup>.1<sup>7-10</sup>] -3-ド  
セン、8-n-プロピリデンテトラシクロ[4.4.  
0.1<sup>2-5</sup>.1<sup>7-10</sup>] -3-ドデセン、8-  
n-プロピリデンテトラシクロ[4.4.

0. 1<sup>2..5</sup>. 1<sup>7..10</sup>] - 3-ドデセン、8-n-プロピリデン-9-メチルテトラシクロ [4. 4..0.

1<sup>2..5</sup>. 1<sup>7..10</sup>] - 3-ドデセン、8-n-プロピリデン-9-エチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2..5</sup>. 1<sup>7..10</sup>] - 3-ドデセン、8-n-プロピリデン-9-イソプロピルテトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2..5</sup>.

1<sup>7..10</sup>] - 3-ドデセン、8-n-プロピリデン-9-ブチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2..5</sup>. 1<sup>7..10</sup>] - 3-ドデセン、8-イソプロピリデンテトラシクロ

10 [4. 4. 0. 1<sup>2..5</sup>. 1<sup>7..10</sup>] - 3-ドデセン、8-イソプロピリデン-9-メチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2..5</sup>. 1<sup>7..10</sup>] - 3-ドデセン、8-イソプロピリデン-9-エチルテトラシクロ [4. 4. 0.

1<sup>2..5</sup>. 1<sup>7..10</sup>] - 3-ドデセン、8-イソプロピリデン-9-イソプロピルテトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2..5</sup>. 1<sup>7..10</sup>] - 3-ドデセン、8-イソプロピリデン-9-ブチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2..5</sup>. 1<sup>7..10</sup>] - 3-ドデセン、8-イソプロピリデン-9-クロロテトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2..5</sup>. 1<sup>7..10</sup>] - 3-ドデセン、8-ブロモ

20 テトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2..5</sup>. 1<sup>7..10</sup>] - 3-ドデセン、8-フルオロテトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2..5</sup>. 1<sup>7..10</sup>] - 3-ドデセン、8, 9-ジクロロテトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2..5</sup>. 1<sup>7..10</sup>] - 3-ドデセン、ペンタシクロ [6. 5. 1. 1<sup>3..6</sup>. 0<sup>2..7</sup>. 0<sup>9..13</sup>] - 4-ペンタデセン、1, 3-ジメチルペンタシクロ [6. 5. 1. 1<sup>3..6</sup>. 0<sup>2..7</sup>. 0<sup>9..13</sup>] - 4-ペンタデセン、1, 6-ジメチルペンタシクロ [6. 5. 1. 1<sup>3..6</sup>. 0<sup>2..7</sup>. 0<sup>9..13</sup>] - 4-ペンタデセン、1, 4, 15-ジメチルペンタシクロ [6. 5. 1.

30 1<sup>3..6</sup>. 0<sup>2..7</sup>. 0<sup>9..13</sup>] - 4-ペンタデセン、ペンタシクロ [7. 4. 0. 1<sup>2..5</sup>. 1<sup>9..12</sup>. 0<sup>8..13</sup>] - 3-ペンタデセン、メチル置換ペンタシクロ [7. 4. 0. 1<sup>2..5</sup>. 1<sup>9..12</sup>. 0<sup>8..13</sup>] - 3-ペンタデセン、ペンタシクロ [6. 5. 1. 1<sup>3..6</sup>. 0<sup>2..7</sup>. 0<sup>9..13</sup>] - 4, 10-ペンタデカジエン、ペンタシクロ [8. 4. 0. 1<sup>2..5</sup>. 1<sup>9..12</sup>. 0<sup>8..13</sup>] - 3-ヘキサデセン、11-メチルペンタシクロ [8. 4. 0. 1<sup>2..5</sup>. 1<sup>9..12</sup>. 0<sup>8..13</sup>] - 3-ヘキサデセン、11-エチルペンタシクロ [8. 4. 0. 1<sup>2..5</sup>. 1<sup>9..12</sup>. 0<sup>8..13</sup>] - 3-ヘキサ

40 デセン、10, 11-ジメチルペンタシクロ [8. 4. 0. 1<sup>2..5</sup>. 1<sup>9..12</sup>. 0<sup>8..13</sup>] - 3-ヘキサデセン、ペンタシクロ [6. 6. 1. 1<sup>3..6</sup>. 0<sup>2..7</sup>. 0<sup>9..14</sup>] - 4-ヘキサデセン、1, 3-ジメチルペンタシクロ [6. 6. 1. 1<sup>3..6</sup>. 0<sup>2..7</sup>. 0<sup>9..14</sup>] - 4-ヘキサデセン、1, 15, 16-ジメチルペンタシクロ [6. 6. 1. 1<sup>3..6</sup>. 0<sup>2..7</sup>. 0<sup>9..14</sup>] - 4-ヘキサデセン、ヘキサシクロ [6. 6. 1. 1<sup>3..6</sup>. 1<sup>10..13</sup>. 0<sup>2..7</sup>. 0<sup>9..14</sup>] - 4-ヘプタデセン、12-メチルヘキサシクロ [6. 6. 1. 1<sup>3..6</sup>. 1<sup>10..13</sup>. 0<sup>2..7</sup>. 0<sup>9..14</sup>] - 4-ヘプ

50 タデセン、12-エチルヘキサシクロ [6. 6. 1. 1

15

$^{3.6}, 1^{10.13}, 0^{2.7}, 0^{9.14}]$  - 4-ヘプタデセン、  
 12-イソブチルヘキサシクロ [6. 6. 1. 1<sup>1.6</sup>.  
 $1^{10.13}, 0^{2.7}, 0^{9.14}]$  - 4-ヘプタデセン、1,  
 6, 10-トリメチルヘキサシクロ [6. 6. 1. 1  
 $^{3.6}, 1^{10.13}, 0^{2.7}, 0^{9.14}]$  - 4-ヘプタデセン、  
 ヘプタシクロ [8. 7. 0. 1<sup>1.9</sup>. 1<sup>4.7</sup>. 1<sup>11.17</sup>.  
 $0^{1.8}, 0^{12.16}]$  - 5-エイコセン、ヘプタシクロ  
 [8. 7. 0. 1<sup>3.6</sup>. 1<sup>10.17</sup>. 1<sup>12.15</sup>. 0<sup>2.7</sup>. 0  
 $^{11.16}]$  - 4-エイコセンおよびそのジメチル置換誘導体、ヘプタシクロ [8. 8. 0. 1<sup>1.9</sup>. 1<sup>4.7</sup>. 1  
 $^{11.18}, 0^{3.8}, 0^{12.17}]$  - 5-ヘンエイコセン、ヘプタシクロ [8. 8. 0. 1<sup>4.7</sup>. 1<sup>11.18</sup>. 1<sup>13.16</sup>. 0  
 $^{3.8}, 0^{12.17}]$  - 5-ヘンエイコセンおよびそのトリメチル置換誘導体、15-メチルヘプタシクロ [8.  
 8. 0. 1<sup>4.7</sup>. 1<sup>11.18</sup>. 1<sup>13.16</sup>. 0<sup>3.8</sup>. 0<sup>12.17}]  
 - 5-ヘンエイコセン、5-メチル-ビシクロ [2.  
 2. 1] ヘプテ-2-エン、5-C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-アルキル-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプテ-2-エン、例えは5-エチル-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプテ-2-エン、  
 5-プロピル-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプテ-2-エン、5-フェニル-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプテ-2-エンなど、5-メチル-5-フェニル-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプテ-2-エン、5-ベンジル-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプテ-2-エン、5-トリル-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプテ-2-エン、2-(エチルフェニル)-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプテ-2-エン、5-(イソプロピルフェニル)-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプテ-2-エン、5-ビフェニル-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプテ-2-エン、5-( $\beta$ -ナフチル)-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプテ-2-エン、5-(アントラセニル)-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプテ-2-エン、5, 6-ジフェニル-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプテ-2-エン、1, 4-メタノ-1. 4. 4 a. 9 a-テトラヒドロフルオレン、1, 4-メタノ-1. 4. 4 a. 5. 10. 10 a-ヘキサヒドロアントラゼン、8-フェニルテトラシクロ [4.  
 4. 0. 1<sup>2.9</sup>. 1<sup>7.10}] - 3-ドデセン、8-メチル-8-フェニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2.5</sup>. 1<sup>7.10}] - 3-ドデセン、8-トリル-テトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2.5</sup>. 1<sup>7.10}] - 3-ドデセン、8-(エチルフェニル)-テトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2.5</sup>. 1<sup>7.10}] - 3-ドデセン、8-(イソプロピルフェニル)-テトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2.5</sup>. 1<sup>7.10}] - 3-ドデセン、8, 9-ジフェニル-テトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2.5</sup>. 1<sup>7.10}] - 3-ドデセン、8-(ビフェニル)-テトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2.5</sup>. 1<sup>7.10}] - 3-ドデセン、8-( $\beta$ -ナフチル)-テトラシクロ [4. 4. 0.</sup></sup></sup></sup></sup></sup></sup></sup>

10

20

30

40

50

16

$^{1.5}, 1^{7.10}]$  - 3-ドデセン、8-( $\alpha$ -ナフチル)-テトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2.5</sup>. 1<sup>7.10}] - 3-ドデセン、および8-(アントラセニル)-テトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2.5</sup>. 1<sup>7.10}] - 3-ドデセンなど、が含まれる。</sup></sup>

【0057】好適なシクロオレフィン類には、また、ハロゲン、-CN、C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-アルキル、C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-アルコキシ、C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-アルキレン-COO-C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-アルキル、C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-アルキレン-O(O)C-C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-アルキルで好適には1分子当たり1から3置換されているシクロオレフィン類も含まれる。

【0058】また、このシクロオレフィン類の重合を非環状のモノオレフィン類もしくはジオレフィン類、アルキン類および一酸化炭素の存在下で行うことも可能である。適切な非環状オレフィン類には、C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>- $\alpha$ -オレフィン類およびC<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-ジオレフィン類、例えはエチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-メチル-1-ヘキセン、4, 4-ジメチル-1-ヘキセン、4-エチル-1-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセン、および上記 $\alpha$ -オレフィン類の混合物、そしてまた1, 3-ブタジエン、イソブレン、1, 4-ペンタジエン、1, 4-および1, 5-ヘキサジエン、1, 6-ヘプタジエン、1, 6-および1, 7-オクタジエン、1, 8-ノナジエン、1, 9-デカジエン、1, 11-ドデカジエン、1, 19-エイコジエン、および上記ジオレフィン類の混合物が含まれる。また、 $\alpha$ -オレフィン類とジオレフィン類の混合物も適切である。

【0059】上記オレフィン類およびジオレフィン類は、更に、例えはフェニル、置換フェニル、ハロゲン、エステル化カルボキシル基、無水酸基などで置換されていてもよく、この種類の化合物は、例えはクロロブレン、スチレン、メチルスチレン、クロロスチレン、フルオロスチレン、インデン、4-ビニル-ビフェニル、ビニルフルオレン、ビニルアントラゼン、メタアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、ビニルシラン、トリメチルアリルシラン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、テトラフルオロエチレン、イソブチレン、ビニルカルバゾール、ビニルビロリドン、アクリロニトリル、ビニルエーテル類およびビニルエステル類などである。更にまた、本発明に従い、開環重付加、例えはラクトン類、例えは $\epsilon$ -カプロラクトンまたは $\delta$ -バレロラクトンなどの開環重付加、またはラクタム類、例えは $\epsilon$ -カプロラクタムなどの開環重付加を行うことも可能である。好適なモノマー類は、エチレン、プロピレン、ブテン、ヘキセン、オクテン、1, 5-ヘキサジエン、1, 6-オクタジエ

ン、メタアクリル酸メチル、 $\varepsilon$ -カプロラクトン、 $\delta$ -バレロラクトンおよびアセチレンである。

【0060】良好な加工性を示すポリマー類を製造しようとする場合には、長鎖置換基を有するコモノマー類とシクロオレフィン類の共重合を行うことを推奨することができ、このような手段を用いると、ガラス転移温度を必要に応じて下がることができる。長鎖のアルキル置換基、特に炭素原子数が8から20のアルキル置換基が好適である。

【0061】本触媒および任意の共触媒はそのまま均一形態でかまたは支持体に支持させた不均一形態で個別にかまたは一緒に使用可能である。ここで、このような支持体材料は無機または有機種であってもよく、例えばシリカゲル、A1, O<sub>4</sub>、MgCl<sub>2</sub>、セルロース誘導体、澱粉およびポリマー類などであってもよい。

【0062】この重合は溶液、スラリー、塊状または気相中で実施可能である。これは連続またはバッチ様式で実施可能である。本触媒を最初に仕込んだ後にモノマーを計量して入れてもよい。しかしながら、また、モノマー類を最初に仕込んだ後に本触媒を計量して入れることも可能である。同様に、触媒とモノマーを最初に仕込んでおくかまたは触媒とモノマーを個々別々の2つの流れとして反応ゾーンに導入することも可能である。

【0063】本発明の触媒を用いた重合は、好適には水と酸素を排除して、塊状または溶液中で実施可能である。溶液重合で用いるに適切な有機溶媒には、芳香族、例えばトルエン、クロロベンゼン、ニトロベンゼンなど、ハロゲン化脂肪族、例えば塩化メチレン、テトラクロロエタンなど、およびそれらの混合物が含まれる。

【0064】バッチ式方法の場合、本発明の触媒は、重合させるべきモノマーを基準にして10<sup>-1</sup>から10<sup>-4</sup>のモル比に相当する量で使用可能である。また共触媒も用いるならば、触媒/共触媒のモル比を、A1含有共触媒の場合には一般に1から10<sup>-4</sup>、好適には10<sup>-1</sup>から10<sup>-4</sup>にし、またはホウ素含有共触媒の場合には10<sup>-1</sup>から10<sup>-4</sup>にする。

【0065】この重合は0から200°C、好適には20から160°Cの温度で実施可能である。

【0066】非溶媒、例えばメタノールまたはエタノールなどを用いてポリマーを沈殿させてもよくそしてその後に乾燥を行ってよい。

【0067】本発明に従って用いるべき触媒Iは、また、Heck反応においてオレフィン類のアリール化およびアルキル化も触媒する。

【0068】

#### 【実施例】

##### A. パラジウム触媒の合成

###### 1. ビス(イリド)パラジウム錯体

[PdPh(P<sub>h</sub>, PCHCPhO)(Ph, PC<sub>H</sub>)] の製造

THFに [Ph, PCH=C(O)Ph] Na が 0.5 2 g (1.59ミリモル) 入っている溶液を THF に (TMEDA) Pd(Ph) I が 0.68 g (1.59 ミリモル) 入っている溶液に加えた後、その混合物を 1 時間攪拌する。その後、THF に Ph, P=CH<sub>2</sub> が 0.44 g (1.59ミリモル) 入っている溶液を加えた後、その混合物を 3 時間攪拌する。溶媒を減圧下で全部除去した後、その残渣をトルエンで抽出する。その抽出液を減圧下で蒸発させ、エーテルと混合した後、0°C で結晶化させる。その結果として生じた黄色がかった結晶を単離して減圧下で乾燥させる。収量：0.63 g (52%)。

【0069】<sup>1</sup>H-NMR {400.1 MHz, CD<sub>3</sub>C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>} : δ (ppm) = 7.60 (m, 6H, Ph) ; 7.42 (m, 3H, Ph) ; 7.29 (m, 8H, Ph) ; 7.23 - 7.45 (m, 13H, Ph) ; 6.69 (m, 2H, Ph) ; 6.65 (m, 3H, Ph) ; 4.67 (s, 1H, CH) ; 1.72 (dd, 2H, J<sub>HH</sub> = 11.9 Hz, J<sub>PH</sub> = 7.6 Hz, CH<sub>2</sub>) ; <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR {161.9 MHz, CD<sub>3</sub>C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>} : δ (ppm) = 36.9, 23.0.

【0070】[PdMe(Ph, PCHCPhO)(Ph, PC<sub>H</sub><sub>2</sub>)] の製造

トルエンに [Ph, PCH=C(O)Ph] Na が 4.51 g (13.8ミリモル) 入っている懸濁液をトルエンに (COD) Pd(Me) Cl が 3.66 g (13.8ミリモル) 入っている懸濁液に加える。直ちに黄色の溶液が生じ、それを 12 時間攪拌すると黄色がかった懸濁液が生じる。これをトルエンに Ph, P=CH<sub>2</sub> が 3.82 g (13.8ミリモル) 入っている溶液と混合した後、その混合物を 2 から 3 時間攪拌する。次に、揮発性成分を減圧下で全部除去した後、その残渣を温塩化メチレンで抽出する。その結果として得た抽出液を減圧下で蒸発させ、エーテルと混合した後、-20°C に冷却することで結晶化させる。その結果として生じた白色の結晶を単離して減圧下で乾燥させる。その母液を蒸発乾固させ、再び少量の塩化メチレンで取り上げ、エーテルと混合した後、-20°C で結晶化させる。その結果として生じた結晶の処理をこの上に示したのと同様に行う。収量：7.27 g (76%)。

【0071】<sup>1</sup>H-NMR {400.1 MHz, CD<sub>3</sub>C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>} : δ (ppm) = 7.91 - 7.20 (m, 30H, Ph) ; 4.79 (s, 1H, CH) ; 1.66 (dd, 2H, J<sub>HH</sub> = 12.3 Hz, J<sub>PH</sub> = 7.6 Hz, CH<sub>2</sub>) ; -0.17 (d, 3H, J<sub>PH</sub> = 4.9 Hz, Me) ; <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR {100.6 MHz, CD<sub>3</sub>C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>} : δ (ppm) = 182.6 (d, J<sub>PC</sub> = 22 Hz, CO) ; 140.8 (d, J<sub>PC</sub> = 15 Hz, Ph) ; 138.3 (s, Ph) ; 137.9 (s, Ph) ; 133.7 (d, J<sub>PC</sub> = 10 Hz, Ph) ; 13

19

2.5 (d,  $J_{PC} = 12\text{ Hz}$ , Ph) ; 132.3 (d,  $J_{PC} = 3\text{ Hz}$ , Ph) ; 128.9 (d,  $J_{PC} = 2\text{ Hz}$ , Ph) ; 128.7 (d,  $J_{PC} = 12\text{ Hz}$ , Ph) ; 128.1 (d,  $J_{PC} = 10\text{ Hz}$ , Ph) ; 128.1 (s, Ph) ; 127.4 (s, Ph) ; 127.2 (s, Ph) ; 75.5 (d,  $J_{PC} = 56\text{ Hz}$ , C<sub>H</sub>) ; 0.6 (dd,  $J_{PC} = 29\text{ Hz}$ ,  $J_{CH} = 9.4\text{ Hz}$ , CH<sub>2</sub>) ; -11.2 (d,  $J_{PC} = 6\text{ Hz}$ , Me) ; <sup>31</sup>P {<sup>1</sup>H} -NMR {161.9 MHz, CD<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>} : δ (ppm) = 34.6, 23.9.

【0072】2. イリドー・ホスフィン-パラジウム錯体

[PdPh (Ph, PCHCPhO) (Ph, P)] の製造

塩化メチレンに [Ph, PCH=C(O) Ph] Na が 0.40 g (1.24ミリモル) 入っている溶液を塩化メチレンに (TMEDA) Pd(Ph) I が 0.53 g (1.25ミリモル) 入っている溶液に加える。約1時間後、ミルク状の黄色懸濁液を得、これをケイソウ土に通して濾過する。次に、その濾液を 0.33 g (1.24ミリモル) のトリフェニルホスフィンと混合した後、更に1時間攪拌する。揮発性成分を減圧下で全部除去した後、その残渣をトルエンで抽出して濾過する。その濾過液を減圧下で蒸発させた後、ヘキサンと混合する。その結果として黄色がかかった沈殿物が生成する。その混合物を 0°C に放置することで沈殿を完了させる。次に、その沈殿物を単離し、ヘキサンで洗浄した後、減圧下で乾燥させる。収量: 0.78 g (87%)。

【0073】<sup>1</sup>H NMR {400.1 MHz, CD<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>} : δ (ppm) = 7.56 (m, 2H, Ph) ; 7.43-7.13 (m, 28H, Ph) ; 6.64 (d, 2H,  $J_{HH} = 6.7\text{ Hz}$ , Ph) ; 6.54 (m, 1H, Ph) ; 6.43 (t, 2H,  $J_{HH} = 7.5\text{ Hz}$ , Ph) ; 4.87 (br s, 1H, CH) ; <sup>31</sup>P {<sup>1</sup>H} -NMR {161.9 MHz, CD<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>} : δ (ppm) = 23.4 (AB系) ; 20.1 (AB系)。

【0074】[PdMe (Ph, PCHCPhO) (Ph, P)] の製造

トルエンに [Ph, PCH=C(O) Ph] Na が 3.89 g (10.8ミリモル) 入っている溶液をトルエンに [(PPh<sub>3</sub>) Pd(Me) Cl] が 3.52 g (10.8ミリモル) 入っている懸濁液にゆっくりと加える。黄色の懸濁液が生じ、これを4時間攪拌する。この懸濁液をケイソウ土に通して濾過した後、その溶媒を減圧下で除去する。その残渣を再びトルエンで取り上げた後、濾過する。その溶媒を減圧下で除去した後、その残渣をヘキサンとエーテルで洗浄する。収量: 3.98 g (54%)。

【0075】<sup>1</sup>H NMR {400.1 MHz, CD<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>} :

20

C<sub>1,2</sub> : δ (ppm) = 7.68-7.60 (m, 12H, Ph) ; 7.41-7.27 (m, 15H, Ph) ; 7.20-7.16 (mm, 3H, Ph) ; 4.83 (d d, 1H,  $J_{HH} = 4.6\text{ Hz}$ ,  $J_{CH} = 0.8\text{ Hz}$ , CH) ; 0.16 (dd, 3H,  $J_{HH} = 4.4\text{ Hz}$ , Me) ; <sup>31</sup>P {<sup>1</sup>H} -NMR {161.9 MHz, CD<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>} : δ (ppm) = 28.5 (AB系) ; 24.2 (AB系)。

【0076】[PdMe (Ph, PCHCPhO) (Et<sub>2</sub>P)] の製造

[PdMe (Ph, PCHCPhO) (Ph, P)] の方法と同様な方法を用いて、1.48 g (5.38ミリモル) の [(PEt<sub>2</sub>) Pd(Me) Cl] と 1.76 g (5.38ミリモル) の [Ph, PCH=C(O) Ph] Na から [PdMe (Ph, PCHCPhO) (Et<sub>2</sub>P)] を 46% (1.34 g) の収率で得る。

【0077】<sup>1</sup>H NMR {400.1 MHz, CD<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>} : δ (ppm) = 7.77-7.75 (m, 12H, Ph) ; 7.58-7.53 (m, 4H, Ph) ; 7.31-7.27 (m, 6H, Ph) ; 7.23-7.30 (m, 3H, Ph) ; 4.81 (d, 1H,  $J_{HH} = 4.3\text{ Hz}$ , CH) ; 1.78 (dq, 6H,  $J_{HH} = J_{CH} = 7.6\text{ Hz}$ ,  $J_{CH} = 1.5\text{ Hz}$ , CH<sub>2</sub>) ; 1.14 (dd, 9H,  $J_{HH} = 15.0\text{ Hz}$ ,  $J_{CH} = 1.1\text{ Hz}$ , CH<sub>2</sub>-Et) ; 0.24 (dd, 3H,  $J_{HH} = 5.3\text{ Hz}$ ,  $J_{CH} = 5.2\text{ Hz}$ , CH, Pd) ; <sup>31</sup>P {<sup>1</sup>H} -NMR {161.9 MHz, CD<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>} : δ (ppm) = 28.0 (AB系) ; 18.4 (AB系)。

【0078】3. イリドーイミン-パラジウム錯体  
[PdMe (Ph, PCHCPhO) (Ph, PNH)] の製造

[PdMe (Ph, PCHCPhO) (Ph, PC<sub>H</sub><sub>3</sub>)] の方法と同様な方法を用いて、1.42 g (5.58ミリモル) の (COD) Pd(Me) Cl と 1.82 g (5.58ミリモル) の [Ph, PCH=C(O) Ph] Na と 2.58 g (5.58ミリモル) の Ph, P=NH から [PdMe (Ph, PCHC(O) Ph (Ph, PNH))] を 73% (2.83 g) の収率で得る。

【0079】<sup>1</sup>H NMR {400.1 MHz, CD<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>} : δ (ppm) = 7.90 (m, 6H, Ph) ; 7.51 (m, 7H, Ph) ; 7.37 (m, 6H, Ph) ; 7.27 (m, 8H, Ph) ; 7.09 (m, 1H, Ph) ; 7.03 (m, 2H, Ph) ; 4.56 (d, 1H,  $J_{HH} = 2.0\text{ Hz}$ , CH) ; 1.19 (br s, 1H, NH) ; 0.00 (d, 3H,  $J_{HH} = 2.1\text{ Hz}$ , Me) ; <sup>31</sup>P {<sup>1</sup>H} -NMR {161.9 MHz, CD<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>} : δ (ppm) = 34.3 (d,  $J_{HH} = 13\text{ Hz}$ , 32.4 (d))。

【0080】4. イリド-ピリジン-パラジウム錯体

21

[PdMe (Ph, PCHCPhO) (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N)] の  
製造

[PdMe (Ph, PCHCPhO) (Ph, PC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)] の方法と同様な方法を用いて、1.00 g (3.77ミリモル) の(COD)Pd(Me)Cl<sub>1</sub>と1.32 g (3.77ミリモル) の[Ph, PCH=C(O)Ph]Naと0.30 ml (298 mg, 3.77ミリモル) のピリジンから [PdMe (Ph, PCHCPhO) (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N)] を48% (920 mg) の收率で得る。

【0081】<sup>1</sup>H-NMR {400.1 MHz, CD<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, CD<sub>3</sub>Cl, } : δ (ppm) = 8.88 (d, 2H, J<sub>HH</sub> = 4.6 Hz, o-H-py) ; 7.80 (m, 3H, p-H-PyおよびPh) , 7.63 (m, 4H, Ph) ; 7.42 (m, 2H, Ph) ; 7.33 (m, 6H, Ph) ; 7.23 (m, 3H, m-H-PyおよびPh) ; 4.73 (d, 1H, J<sub>PH</sub> = 1.7 Hz, CH) ; 0.36 (s, 3H, Me) ; <sup>31</sup>P (<sup>1</sup>H)-NMR {161.9 MHz, CD<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, CD<sub>3</sub>Cl, } : δ (ppm) = 33.7.

#### 【0082】5. 触媒前駆体

[(COD)Pd(Me)Cl<sub>1</sub>] の製造

メタノールにNa<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub>が12.0 g (40.8ミリモル) 入っている溶液に1,5-CODを12.0 ml (97.8ミリモル) 加え、その混合物を12時間攪拌し、その結果として生じた黄色固体を濾別してメタノールで洗浄する。この生成物を塩化メチレン/メタノールの1:1混合物に懸濁させ、6.8 ml (48.9ミリモル) のSnMe<sub>4</sub>と混合した後、その混合物を3時間攪拌する。次に、揮発性成分を減圧下で全部除去した後、その残渣をエーテルで抽出する。次に、その残存する残渣の再結晶を塩化メチレン/エーテルを用いて行う。収量：7.71 g (71%)。

【0083】参照：P. W. N. M. van Leeuwen, C. F. Roobek, EP-A 380162 (1990); R. E. Rueelke, I. M. Han, C. J. Elsevier, P. W. N. M. van Leeuwen, C. F. Roobek, M. C. Zoutberg,

Y. F. Wang, C. H. Stam, Inorg., Chim. Acta (1990) 169, 5.

【0084】[(Ph,P)Pd(Me)Cl<sub>1</sub>] の製造  
トルエンに(COD)Pd(Me)Cl<sub>1</sub>が2.96 g (11.2ミリモル) 入っている溶液にトリフェニルホスフィンを2.93 g (11.2ミリモル) 加えた後、その混合物を3時間攪拌する。次に、生じた沈殿物を濾別し、トルエンそしてヘキサンで洗浄した後、減圧下で乾燥させる。収量：3.89 g (83%)。

【0085】参照：F. T. Ladipo, G. K. Anderson, Organometallics

10

iocs (1994) 13, 303.

【0086】Na[Ph, PCHCPhO] の製造  
エーテルにPh, PCH<sub>2</sub>CPhOが5.57 g (18.3ミリモル) 入っている懸濁液に、-78°Cで、THF中1.0モル規定のナトリウムビス(トリメチルシリル)アミドを18.3 ml (18.3ミリモル) 滴下する。滴下終了後、その混合物を室温に温め、その結果として生じた黄色溶液を12時間攪拌する。次に、揮発性成分を減圧下で全部除去する。その残渣の再結晶をエーテルを用いて行う。

20

【0087】参照：M. D. Fryzuk, X. Gao, S. J. Rettig, Can. J. Chem. (1995) 73, 1175-80の方法に類似した方法。

30

【0088】(TMEDA)Pd(Me)Cl<sub>1</sub>の製造  
THFに「PD(DBA)」が9.72 g (16.9ミリモル) 入っている溶液にTMEDAを2.95 g (25.4ミリモル) 加えた後、ヨードベンゼンを3.45 g (16.9ミリモル) 加える。この溶液を40°Cで1時間攪拌し、セライトに通して濾過した後、その濾液の蒸発乾固を減圧下で行う。その結果として生じたオレンジ色の固体をエーテルで洗浄した後、減圧下で乾燥させる。収量：3.30 g (46%)。

40

【0089】参照：W. de Graf, J. van Wegen, J. Boersma, A. L. Spek, G. van Koten, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas (1989) 108, 275.

50

【0090】用いた省略形：

DBA=ジベンジリデンアセトン

TMEDA=テトラメチルエチレンジアミン

COD=シクロオクタジエン

THF=テトラヒドロフラン

Me=メチル

Ph=フェニル

#### B. 重合における触媒特性

##### 1. ノルボルネン重合

我々は、我々のパラジウム触媒がノルボルネンの重合において室温および80°Cで示す触媒活性を試験した。モノマー/触媒のモル比を1000-10000:1にした。反応を1時間行い、エタノール中で沈殿を起こさせ、ポリマーを単離し、エタノールで洗浄し、乾燥させて重量測定を行うことを通して、反応変換率の比較測定を実施した(表1から5)。

40

【0091】選択した共触媒と上記錯体を相互作用させると、この錯体の活性が有意に高くなる。トリス(ペンタフルオロフェニル)ボランが示す活性化効果は中程度のみであるが、PdPh(Ph, PCHCPhO)(Ph, P)とHB(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>酸を組み合わせると、最初に仕込んだノルボルネンの51%が80°Cで1

時間以内に  $M/K = 1000$  で重合する。MAOを共触媒として用いると活性がかなり向上し、ポリマーが 1 モルの Pd当たり 2.7 t/時で得られる。

【0092】

【表1】

| 実施例 | 触媒<br>(ミリモル)  | 共触媒<br>(ミリモル) | モノマー<br>(ミリモル) | 溶媒<br>(ml)     | 温度<br>(°C) | 重合時間<br>(時) | 収率<br>(g/%) | 活性<br>(t/モル・時) | TMA<br>TGA               |
|-----|---|---------------|----------------|----------------|------------|-------------|-------------|----------------|--------------------------|
| 1   | PdPh <sub>2</sub> PCH <sub>2</sub> CPH <sub>2</sub> O(Ph <sub>3</sub> PCH <sub>2</sub> )<br>0.002     | MAO<br>2      | ノルボルネン<br>100  | クロロベンゼン<br>100 | 80         | 1           | 6.771.3     | 3.4            | TMA 254°C<br>TGA = 453°C |
| 2   | PdMe(Ph <sub>2</sub> PCH <sub>2</sub> CPH <sub>2</sub> O)(Ph <sub>3</sub> PCH <sub>2</sub> )<br>0.002 | MAO<br>2      | ノルボルネン<br>100  | クロロベンゼン<br>100 | 80         | 1           | 7.074.5     | 3.5            | TMA 273°C<br>TGA = 450°C |
| 3   | PdPh(Ph <sub>2</sub> PCH <sub>2</sub> CPH <sub>2</sub> O)(Ph <sub>3</sub> P)<br>0.001                 | MAO<br>1      | ノルボルネン<br>100  | クロロベンゼン<br>100 | 80         | 1           | 2.728.7     | 2.7            | TMA 267°C<br>TGA = 450°C |
| 4   | PdMe(Ph <sub>2</sub> PCH <sub>2</sub> CPH <sub>2</sub> O)(Ph <sub>3</sub> P)<br>0.001                 | MAO<br>1      | ノルボルネン<br>100  | クロロベンゼン<br>100 | 80         | 1           | 2.5726.6    | 2.5            | TMA 262°C<br>TGA = 455°C |
| 5   | PdMe(Ph <sub>2</sub> PCH <sub>2</sub> CPH <sub>2</sub> O)(Ph <sub>3</sub> PNH)<br>0.002               | MAO<br>2      | ノルボルネン<br>100  | クロロベンゼン<br>100 | 80         | 1           | 3.335.1     | 1.7            | TMA 268°C<br>TGA = 448°C |
| 6   | PdMe(Ph <sub>2</sub> PCH <sub>2</sub> CPH <sub>2</sub> O)(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> N)<br>0.002   | MAO<br>2      | ノルボルネン<br>100  | クロロベンゼン<br>100 | 80         | 1           | 2.122.3     | 1.1            | TMA 268°C<br>TGA = 453°C |

TMA = 热機械分析：軟化点  
TGA = 热重量分析：分解温度

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

**BLACK BORDERS**

**IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

**FADED TEXT OR DRAWING**

**BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

**SKEWED/SLANTED IMAGES**

**COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

**GRAY SCALE DOCUMENTS**

**LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

**REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

**OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**